PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-025720

(43) Date of publication of application: 29.01.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00 B41J 2/01

(21)Application number: 2001-219757 (71)Applicant: KONICA CORP

(22)Date of filing:

19.07.2001

(72)Inventor: ONUMA KENJI

HOSOI YUJI

(54) MANUFACTURING METHOD FOR INK JET RECORDING SUPPORT, INK JET RECORDING FILM, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND MEDICAL IMAGE FORMING METHOD USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording film, the ink accepting layer of which does not easily peel off even when being clamped on a shear casten or the like and to which flatting properties on the film viewer are given and a medical image forming method using the same.

SOLUTION: The manufacturing method of an ink jet recording support is to heat treat the transparent support under a temperature ranging from the glass transition point Tg (°C) of the support to Tg-40 (°C) for one min to 1,500 hr under the condition that the transparent support is wound about a winding core having the outer diameter ranging from 100 to 1,000 nm.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-25720

(P2003-25720A)

(43)公開日 平成15年1月29日(2003.1.29)

| (51) Int.Cl. ⁷ | | 識別記号 | FΙ | | Ť | 7]ド(参考) |
|---------------------------|------|------|---------|------|------|-----------|
| B41M | 5/00 | | B 4 1 M | 5/00 | В | 2 C 0 5 6 |
| | | | | | Α | 2H086 |
| B41J | 2/01 | | B41J | 3/04 | 101Y | |

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 19 頁)

| [2001-219757(P2001-219757) [13年7月19日(2001.7.19) | (71)出顧人 | 000001270 コニカ株式会社 |
|--|---------------------------------|--------------------------------|
| [13年7月19日(2001.7.19) | | コニカ株式会社 |
| 13年7月19日(2001.7.19) | | |
| | | 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 |
| | (72)発明者 | 大沼 憲司 |
| | | 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 |
| | | 社内 |
| | (72)発明者 | 細井 勇治 |
| E (I) withdraw or water to the con- | | 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 |
| | | 社内 |
| | Fターム(参 | 考) 20056 FA13 FC06 |
| | | 2H086 BA01 BA02 BA15 BA19 BA33 |
| | | BA35 BA41 BA46 |
| | () Simple of water to the first | (72)発明者 F <i>タ</i> ーム(参 |

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用支持体の製造方法、インクジェット記録用フィルム、その製造方法および それを用いた医用画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 記録フィルムをシャーカステンにはさむなどしてもインク受容層が容易にはがれることなく、シャーカステン上での平面性を付与したインクジェット記録用フィルム及びそれを用いた医用画像形成方法を提供する。

【解決手段】 透明支持体を外径 100 mm以上 100 mm以下の巻き芯に巻かれた状態で該支持体のガラス 転移点 Tg (\mathbb{C}) から Tg-40 (\mathbb{C}) の温度で 1分~1500時間、熱処理することを特徴とするインクジェット記録用支持体の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体が外径100mm以上1000mm以下の巻き芯に巻かれた状態で該支持体のガラス転移点Tg ($^{\circ}$) からTg-40 ($^{\circ}$) の温度で1分~1500時間、熱処理することを特徴とするインクジェット記録用支持体の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の製造方法により得られたインクジェット記録用支持体の巻外面にインク受容層を塗設することを特徴とするインクジェット記録用フィルムの製造方法。

【請求項3】 請求項2記載の製造方法により製造された前記インクジェット記録用フィルムのインク受容層が、平均1次粒子径が5~100nmのシリカ微粒子と水溶性樹脂を含有し、かつ該微粒子と水溶性樹脂の質量比が3:1~10:1の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用フィルム。

【請求項4】 インクジェット記録用フィルムの、23 $^{\circ}$ $^{\circ}$

【請求項5】 インクジェット記録用フィルムの、23 ℃55%RHの雰囲気下で平らな面に記録済のフィルム を置いたときの立ち上がりカールが+3mm~-10mmであることを特徴とする請求項3又は4記載のインクジェット記録用フィルム。

【請求項6】 医用画像記録用フィルムであることを特徴とする請求項3~5の何れか1項に記載のインクジェット記録用フィルム。

【請求項7】 請求項6記載のインクジェット記録用フィルムを用いることを特徴とする医用画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用フィルムに関し、特に医療診断で得られた人体の内部の画像を表示するのに適した医用画像形成用のインクジェット記録用フィルム及び医用画像形成方法に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、人体の内部の画像を与える検査法 40 として、超音波検査、医療サーモグラフィ、磁気共鳴画像形成、陽電子放出断層撮影法(PET)、及びX線等の放射線を使用する方法などがある。今日の医用診断としてポピュラーな放射線写真システムは、放射線が人体を透過して人体の内部情報を持つ放射線画像を出力し、いわゆる増感紙(X線変換スクリーン)によって、ハロゲン化銀乳剤の感度のある波長に変換され、ハロゲン化銀写真フィルムを露光する。次に露光されたフィルムは現像定着後に洗浄・乾燥して、放射線画像に対応した銀塩写真フィルム画像となる。診断は、この銀塩写真フィ 50

ルム画像を見て行われる。

【0003】一方、デジタル医用画像の場合は、ディス プレイスクリーン又は透明フィルムハードコピーに画像 を出力することが可能である。医用画像検査法(以下、 医用画像検査法とは前記人体の内部の画像を与える各種 検査法のことを示す)は、近年、デジタルの形で診断評 価に好適なデジタル医用画像(以下、医用画像とは前記 医用画像検査法により得られた画像のことを示す)を提 供している。デジタルの形で診断評価に好適な画像を提 10 供する医用画像の例としては、デジタル減算方式血管造 影法、磁気共鳴画像形成法、コンピューター断層撮影 法、コンピューター使用放射線写真などが挙げられる。 通常、医用画像は一人或いは数人の医師により詳細に診 断される。つまり、医用画像は容易に適時に見られるこ とが必要であり、多くの場合に、場所の制限があっては ならない。更に詳細な観察を必要とする場合には、ディ スプレイスクリーンにかけて評価する。この場合には高 解像度/高ダイナミックレンジを有するディスプレイ装 置が必要となる。

【0004】従ってこれら種々の事情により、診断には透明フィルムハードコピーが必要となっている。デジタル医用画像のハードコピーはレーザイメージャによって主に提供される。レーザイメージャは、通常ハロゲン化銀記録層と透明支持体からなる記録媒体上に医用画像を形成する。レーザイメージャ構成は、フィルム取り扱い部分とレーザ露光部分と現像処理部分と洗浄・乾燥処理部分からなっており、かなり複雑な構成を有している。従って、現在市販されているレーザイメージャは非常に高価な装置である。一般の使用方法としては、1台のレーザイメージャが病院の中心的な場所に設置され、各種医用画像検査法により得られたデジタル医用画像を画像ネットワークで結び、印刷できるようにシステム化されている。

【0005】つまり、レーザイメージャをネットワークの核としてシステム化している。このようなシステムの最大の懸念点は、レーザイメージャやネットワークの故障により、レーザイメージャによる医用画像出力ができなくなった場合である。

【0006】周知のごとく、医用診断には時間が緊迫している場合が多々あり、重大な問題となる。多くの場合は、このような問題を回避するために数台のレーザイメージャを設置したり、緊急用回線を設置している。従って、高価なレーザイメージャを安全対策のために数台設置することを余儀なくされている。これらの行為は最終的には医療費のコストアップへつながっていく。更に、小規模な病院では高価なレーザイメージャのためにデジタル化への対応が遅れるという大きな問題をも有している。従って、上記状況より、安価なイメージャが望まれている。

50 【0007】ところで、上記と異なる分野であるが、オ

フィス用やパーソナル用向けにコンピューターやワードプロセッサの画像出力装置が開発されている。画像出力方式としては、例えばワイヤードット出力方式、感熱発色出力方式、感熱溶融転写出力方式、感熱昇華転写出力方式、電子写真出力方式、インクジェット出力方式などが開発されている。これらの画像形成出力装置の主な使用方法は、コンピューターなどによって作成された文字、図形などを紙などの不透明支持体に出力することである。また、会議や各種学会発表などにおいて〇HP(オーバーヘッドプロジェクタ)などの原稿としても使用される場合がある。そして近年の技術動向としては、文字、図形などの一部を強調するためにカラー化技術が開発されている。

【0008】ところでインクジェット記録は、インクの 微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙などの記 録フィルムに付着させ、画像・文字などの記録を行うも のであるが、比較的高速、低騒音、多色化が容易である 等の利点を有している。このインクジェット記録方式に 用いられる記録材料は、各種支持体上に記録層としてイ ンク吸収層を塗布したものが一般的に使用されている。 上記インク吸収層としては、親水性バインダーを主体に 構成されるいわゆる膨潤型のインク吸収層と、空隙層を 記録層中に持つ空隙型のインク吸収層に大きく分けられ る。そのうち、空隙型のインク吸収層を有するインクジ ェット記録材料は、親水性バインダー中に微粒子を存在 させることにより空隙を形成させた空隙層をインク吸収 層として支持体上に有するものであり、これは、インク 吸収性に優れ、膨潤型に比較して高インク領域における 画像のビーディングが起こりにくく高濃度域において画 質の劣化が少ないという利点を有している。

【0009】インクジェット記録で得られる画質を高品質にする試みが近年数多く行われている。そのひとつとして、空隙型インク吸収層を形成するために用いる微粒子として、低屈折率でしかも粒径の小さな微粒子を用いることによって、比較的透明性の高い層を形成することができる。また、このとき低屈折率でしかも、粒径の小さなシリカ微粒子を用いることによって空隙を効率よく形成し、しかも、比較的高い光沢性が得られ、また、濃度の高い画像が得られることがわかっている。

【0010】また、染料の耐水性や耐湿性を改良するために、従来から染料をバインダー中に固定させる種々の方法が提案されている。特に有効な手段は3級または4級の窒素原子を有するポリマーを添加することであり、特開昭57-36692号、同53-49113号、同58-24492号、同63-224988号、同63-307979号、同59-198186号、同59-198188号、同61-61887号、同61-72581号、同61-252189号、同62-174184号、同63-162275号、特開平6-153798号等をはじめとして、非常50

. に多くの方法が提案されている。

【0011】このようなオフィス用装置が、出力装置として使えるならば、安価でありデジタルの形で診断評価に好適な画像を出力する医用画像形成方法を提供するこ

【0012】しかしながら、支持体の片面に親水性樹脂と無機微粒子とからなる層を有するため、湿度変化や、シャーカステンの熱によりフィルムがカール変動を起こし、それによりインク受容層がはがれやすくなり、シャーカステンにはさんだりはずしたりすることをつづけると、受容層がはがれやすくなるという問題があった。また、シャーカステン上でのカールは診断を困難にするため、インクジェット記録後のフィルムのカール解消とシャーカステン上での平面性が課題として残っている。

[0013]

とができる。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価でありデジタルの形で診断評価に好適な画像を出力する医用画像形成方法を提供することであり、詳しくは、医用に用いられた場合の課題であるハンドリング性つまり、記録フィルムをシャーカステンにはさむなど多少手荒に扱ってもインク受容層が容易にはがれにくく、シャーカステン上での平面性を付与したインクジェット記録用フィルム及びそれを用いた医用画像形成方法を提供することにある。

[0014]

【課題を解決するための手段】我々は、鋭意検討を続けた結果、以下の構成により上記課題を解決することができた。

【0015】(1)透明支持体が外径100mm以上1 000mm以下の巻き芯に巻かれた状態で該支持体のガ ラス転移点Tg(℃)からTg-40(℃)の温度で1 分~1500時間、熱処理することを特徴とするインク ジェット記録用支持体の製造方法。

【0016】(2)前記(1)記載の製造方法により得られたインクジェット記録用支持体の巻外面にインク受容層を塗設することを特徴とするインクジェット記録用フィルムの製造方法。

【0017】(3)前記(2)記載の製造方法により製造された前記インクジェット記録用フィルムのインク受容層が、平均1次粒子径が5~100nmのシリカ微粒子と水溶性樹脂を含有し、かつ該微粒子と水溶性樹脂の質量比が3:1~10:1の範囲であることを特徴とするインクジェット記録用フィルム。

【0018】 (4) インクジェット記録用フィルムの、 23%55%R Hの雰囲気下で記録済のフィルムの上端を持ち、ぶら下げたときの反り量が $+0.5cm\sim-5$ cmであることを特徴とする (3) 記載のインクジェット記録用フィルム。

【0019】(5) インクジェット記録用フィルムの、 23℃55%RHの雰囲気下で平らな面に記録済のフィ .5

ルムを置いたときの立ち上がりカールが+3mm \sim -10 mmであることを特徴とする(3)又は(4)記載のインクジェット記録用フィルム。

【0020】(6) 医用画像記録用フィルムであること を特徴とする(3)~(5) の何れか1項に記載のイン クジェット記録用フィルム。

【0021】(7)前記(6)記載のインクジェット記録用フィルムを用いることを特徴とする医用画像形成方法。

【0022】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の 支持体に用いられるポリエステルは、ジカルボン酸成分 とジオール成分を主要な構成成分とするフィルム形成性 を有するポリエステルであることが好ましい。主要な構 成成分のジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イ ソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン 酸、2,7ーナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスル ホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、 ジフェニルエタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカル ボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルチオエー テルジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、フ ェニルインダンジカルボン酸などを挙げることができ る。また、ジオール成分としては、エチレングリコー ル、プロピレングリコール、テトラメチレングリコー ル、シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(4-ヒ ドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒド ロキシフェニル)スルホン、ビスフェノールフルオレン ジヒドロキシエチルエーテル、ジエチレングリコール、 ネオペンチルグリコール、ハイドロキノン、シクロヘキ サンジオールなどを挙げることができる。これらを主要 な構成成分とするポリエステルの中でも透明性、機械的 強度、寸法安定性などの点から、ジカルボン酸成分とし て、テレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸、 ジオール成分として、エチレングリコールや1, 4-シ クロヘキサンジメタノールを主要な構成成分とするポリ エステルが好ましい。中でも、ポリエチレンテレフタレ ートやポリエチレンナフタレートを主要な構成成分とす るポリエステルや、テレフタル酸と2,6ーナフタレン ジカルボン酸とエチレングリコールからなる共重合ポリ エステル、およびこれらのポリエステルの2種以上の混 合物を主要な構成成分とするポリエステルが好ましい。 【0023】本発明に用いられるポリエステル支持体に おいては二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましく用い られる。二軸延伸ポリエステルを構成するポリエステル は、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、さらに他 の共重合成分が共重合されていても良いし、他のポリエ ステルが混合されていても良い。これらの例としては、 先に挙げたジカルボン酸成分やジオール成分、またはそ れらから成るポリエステルを挙げることができる。本発 明に用いられるポリエステルには、ヒンダードフェノー

ル系化合物、ホスファイト系化合物、チオエーテル系化合物などの酸化防止剤が含有されていても良い。これらの酸化防止剤は1種を単独で使用しても良いし、2種以上を組合せて使用しても良い。

【0024】本発明に用いられるポリエステルの合成方法は、特に限定があるわけではなく、従来公知のポリエステルの製造方法に従って製造できる。例えば、ジカルボン酸成分をジオール成分と直接エステル化反応させる直接エステル化法、初めにジカルボン酸成分としてジアルキルエステルを用いて、これとジオール成分とでエステル交換反応させ、これを減圧下で加熱して余剰のジオール成分を除去することにより重合させるエステル交換法を用いることができる。

【0025】本発明に用いられる二軸延伸ポリエステル支持体の厚みは $60\sim250\mu$ m、特に $90\sim180\mu$ mであることが好ましい。本発明に用いられる二軸延伸ポリエステルフィルムは、光線透過率が50%以上であることが好ましい。さらに好ましくは75%以上である。上記光線透過率を下回ると後述するインク受容層を設けた記録後のフィルムの透過性が低下し、診断性を悪くするので好ましくない。なお、上記光線透過率は、JIS-K7105に従って測定したものである。

【0026】次に本発明に用いられる二軸延伸ポリエステル支持体の製造方法について述べる。

【0027】本発明に用いられる二軸延伸ポリエステル 支持体は従来公知の方法で行うことができる。例えば、 原料のポリエステルをペレット状に成型し、熱風乾燥ま たは真空乾燥した後、溶融押出し、Tダイよりフィルム 状に押出して、静電印加法などにより冷却ドラムに密着 させ、冷却固化させ、未延伸フィルムを得る。次いで、 得られた未延伸フィルムを複数のロール群および/また は赤外線ヒーターなどの加熱装置を介してポリエステル のガラス転移温度 (Tg) からTg+100℃の範囲内 に加熱し、一段または多段縦延伸する方法である。縦延 伸倍率は、通常2.5倍~6倍の範囲で、続く横延伸が 可能な範囲とする必要がある。上記の様にして得られた 縦方向に一軸延伸されたポリエステルフィルムを、Tg ~Tm-20℃(ポリエステルフィルム融点をTmとす る) の温度範囲内で、横延伸し、次いで熱固定する。横 延伸倍率は通常3~6倍である。熱固定はその最終横延 伸温度より高温で、Tm-20℃以下の温度範囲内で通 常0.5~300秒間熱固定する。この際、2つ以上に 分割された領域で温度差を1~100℃の範囲で順次昇 温しながら熱固定することが好ましい。熱固定されたフ ィルムは通常Tg以下まで冷却され、フィルム両端のク リップ把持部分をカットし巻き取られる。この際、最終 熱固定温度以下、Tg以上の温度範囲内で、幅方向及び /または長手方向に0.1~10%弛緩処理することが 好ましい。弛緩処理する手段は特に限定はなく、従来公 50 知の手段で行えるが、特に複数の温度領域で順次冷却し

ながら、これらの処理を行うことが好ましい。これら熱固定条件、冷却、弛緩処理条件のより最適な条件は、フィルムを構成するポリエステルにより異なるので、得られた二軸延伸フィルムの物性を測定し、好ましい特性を有するように適宜調整することにより決定すればよい。【0028】本発明に用いられるポリエステル支持体は、医療診断画像用のインクジェット記録用のフィルムに用いるため、観察者の目を和らげる、診断をしやすくする等の目的でポリエステル支持体を青色に着色させることが好ましい。

【0029】着色の方法としては特に限定がある訳ではなく、ポリエステルの重合から溶融押出までのいずれかの段階で必要量の着色剤を添加し、着色すればよく、また、あらかじめ高濃度のいわゆるマスターペレットを用意しておき、適宜希釈して溶融押出する方法は濃度をコントロールしやすいことから好ましく用いられる。回収ポリエステルを含有させる場合などで濃度の微調整が必要な場合はこの方法が有効である。マスターペレットにおける染料の濃度は10²~10⁴ppmが好ましい。

【0030】本発明の実施に好ましく用いられる染料としては、例えばアントラキノン型、アゾ型、アゾメチン型、インドアニリン型、オキソノール型、トリフェニルメタン型、カルボシアニン型などがあるが、より好ましく用いることができるのはアントラキノン型の染料であり、分光光度計による吸収極大が570~700nmにある染料であることが好ましい。より具体的な化合物の例については、特開平3-231738号6ページ、化合物No.37~No.40などが挙げられるが、特に好ましい具体例を下記に挙げる。

【0031】 【化1】 D-2 C₂H₅

O NH

C₂H₅

C₂H₅

C₂H₅

C₂H₅

 $\begin{array}{c|c} D-3 & C_2H_5 \\ \hline O & NH & CH_3 \\ \hline C_2H_5 & C_2H_5 \\ \hline O & NH & CH_3 \\ \hline \end{array}$

【0032】また、上記フィルム製造に際し、延伸の前および/または後で帯電防止層、易滑性層、接着層などの機能性層を塗設してもよい。この際、コロナ放電処理、薬液処理などの各種表面処理を必要に応じて施すことができる。さらに、強度を向上させる目的で、多段縦延伸、再縦延伸、再縦延伸、横・縦延伸など公知の延りフィルムに用いられる延伸を行うこともできる。もち

Q

ろんカットされたフィルム両端のクリップ把持部分は、 粉砕処理された後、あるいは必要に応じて造粒処理や解 重合・再重合などの処理を行った後、同じ品種のフィル ム用原料としてまたは異なる品種のフィルム用原料とし て再利用できる。

【0033】インクジェット記録方式によるインク受容層(以下インク受容層と記す)は、バインダーに対して無機微粒子を大量に含むため非常にリジッドで、湿度変化によるカールの変化によりインク受容層がひび割れしやすい。特に、正カールから逆カールしたり、逆カールから正カールに変化するなどカールの方向が逆転する場合にひび割れがおきやすい。ここで正カールとは、インク受容層を上にした時に、フィルムの両端が立ち上がるカールのことで逆カールとはインク受容層を下にした時に、フィルムの両端が立ち上がることを言う。

【0034】つまり、カール変動により支持体と受容層の間の接着性が弱くなり、シャーカステンなどにフィルムを差し込む衝撃で膜がはがれたりひび割れたりする。これは、湿度変化ばかりでなくシャーカステンに長時間はさんでおいた時にその熱でカール変動したりするので厄介である。また、正カールが強いとシャーカステンに上端を挟んで観察するときに下端が跳ね上がってしまい、診断に支障をきたすことがある。診断用フィルムのシャーカステン上での好ましい状態は平面状であり、フィルムとシャーカステン表面の静電的な密着力を越えるほどカールが強いと問題が起こることが分かった。そこで、支持体上に樹脂層を塗設した支持体上にインク受容層を設けたときの反り量、もしくは立ち上がりカールが後述する範囲内であるフィルムが上記問題点を改良できることが分かった。

【0035】立ち上がりカールとは、4ツ切サイズにカットされたフィルムのカールにより立ち上がる4隅の高さを平均したものをいう。カールを付与する方法は、透明支持体となるポリエステルフィルムもしくは、該支持体上にインク受容層が形成されたインクジェット記録用フィルムをインク受容層を巻きに対して外側になるようにして、外径100mm以上1000mm以下の巻き芯に巻かれた状態で該支持体のガラス転移点 $Tg(\mathbb{C})$ から $Tg-40(\mathbb{C})$ の温度で1分~1500時間、熱処理することにより、+3~-10mmの立ち上がりカー 40ルを付与するものである。

【0036】反り量とは、4ツ切サイズにカットされたフィルムの上辺を持ち、垂直につり下げたときの下辺の水平方向の移動量により求められる。完全に平面であるフィルムは上辺に対する下辺の水平方向の移動量は0である。記録面方向に移動する場合を正、記録面と逆方向に移動する場合を負として、反り量を移動量のcm単位で表す。透明支持体となるポリエステルフィルムもしくは、該支持体上にインク受容層が形成されたインクジェット記録用フィルムをインク受容層を巻きに対して外側50

n

になるようにして、外径 $100 \, \text{mm}$ 以上 $1000 \, \text{mm}$ 以下の巻き芯に巻かれた状態で該支持体のガラス転移点 $Tg(\mathbb{C})$ から $Tg-40(\mathbb{C})$ の温度で 1分~1500時間、熱処理することにより、 $+0.5~-5 \, \text{cm}$ の反り量を有するフィルムが得られる。

【0037】上記熱処理時間は長ければ長いほど効果があるわけではなく、生産性の観点から1500時間を上限とし、より好ましくは $24\sim200$ 時間である。熱処理温度はTg \mathbb{C} からTg-40 \mathbb{C} 、より好ましくはTg \mathbb{C} からTg-10 \mathbb{C} の範囲で上記時間熱処理を行うと本発明の効果は最大となる。

【0038】本発明のインクジェット記録用フィルムは、透明支持体と、支持体上に形成された透明なインク受容層とからなる基本構成を有する。本発明のインク受容層は、空隙率50~80%を有する三次元網目構造の層であり、そして三次元網目構造は、平均1次粒子径が5~100nmのシリカ微粒子と水溶性樹脂を、シリカ微粒子と水溶性樹脂の質量比を3:1~10:1の範囲で用いて形成することにより得ることができる。

【0039】二次粒子を形成するシリカ微粒子は、平均 一次粒子径が100nm以下(好ましくは5~50n m) で且つ屈折率が1. 45であり、そしてこのシリカ 微粒子を用いて、上記範囲の量にて水溶性樹脂を用いて 分散させることにより、微粒子の二次粒子を鎖単位とす る3次元ネットワーク構造が形成され、このネットワー クの間隙に微細孔が形成されることから、空隙率が極め て高く、光透過性の高い、多孔質膜構造が得られる。一 般に、粒子径が小さくなるに従い、質量当たりの表面積 (比表面積) が大きくなり表面特性による粒子相互作用 30 の影響が強くなる。この為分散液中に超微粒子を高度に 分散したゾル液においては、分散液中で粒子同士が衝突 した場合、表面の電気特性や水素結合により粒子同士が 付着する確率が高くなり、つまり粒子同士の接触点の少 ない、いわゆるフロキュレーション(軟凝集状態)が生 じ、更にこれが連結した三次元ネットワーク構造となり ウエットゲルが生じる。これを乾燥し分散液が蒸発する と、三次元ネットワーク (網状) 構造内に微細な空隙が 生じ、多孔質キセロゲルを生成する。これは広義に解釈 すればゾルゲル法と言われる方式の応用であり、本発明 のインク受容層の形成もこれを利用したものである。こ の三次元網目構造内に微細な空隙の形成は、粒子が小さ くなる程顕著であり、本発明のように特に平均一次粒子 径が100nm以下のシリカ微粒子を(及び上記範囲内 の量にて水溶性樹脂と組み合わせて)を用いた場合に光 散乱の少ない細孔径100nm以下で且つ空隙率が大き い透明多孔質膜を形成することができる。シリカ粒子 は、表面のシラノール基による水素結合により粒子同士 が付着やすい為、上記のように平均一次粒子径が100 nm以下(好ましくは30nm以下、特に好ましくは3 ~10 nm) の場合に於いて空隙率の大きい構造を形成

することができる。シリカ粒子は製造法により湿式法と 乾式法に大別される。湿式法はケイ酸塩の酸分解により 活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降さ せ含水シリカを得る方法が主流である。一方の乾式法シ リカは、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法 (火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスを電気炉中でア ークにより加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法 (アーク法)で無水シリカを得る方法が主流である。こ れらの含水シリカ及び無水シリカは表面のシラノール基 の密度、空孔の有無等の相違があり異なった性質を示す が、無水珪酸(無水シリカ)の場合に特に空隙率が高い 三次元構造を形成し易く好ましい。この理由は明確では ないが表面のシラノール基の密度が含水シリカの場合は 5~8個/nm²と多く粒子が密に凝集(アグリゲー ト) し易く、一方の無水シリカの場合は2~3個/nm 2と少ない為、粗な軟凝集(フロキュレート)となり空 隙率が高い構造になると推定される。本発明に用いられ るシリカ微粒子としては、気相法で製造した無水シリカ 微粒子を用いることが最も好ましい。上記三次元網目構 造は、シリカ微粒子が凝集した10~300nmの粒径 20 を有する二次粒子の連結により形成されることが好まし く、さらに20~100 n mが好ましい。また三次元網 目構造の50~80%の空隙率は56~80%であるこ とが好ましく、その空隙を形成する細孔は、5~100 nmの平均直径(平均細孔径)を有することが好まし く、特に10~50nmが好ましい。細孔の容量(細孔 容量) は、0.5~0.9 m 1/g が好ましく、更に 0.6~0.9ml/gが好ましい。更に、インク受容 層の比表面積は、100~250m2/gの範囲が好ま しく、特に $120\sim200$ m²/gが好ましい。

【0040】またインク受容層の光線透過率は、70%以上が好ましい。シリカ微粒子以外に、本発明の目的を損なわない範囲で、次の材料を用いても良い。使用される微粒子としては、透明性を低下させない点から屈折率が1.40~1.60にあるものが好ましく、例えばコロイダルシリカ、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、白雲母、タルク、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等を挙げることができる。

【0041】さらに、加工液塗布時の欠陥を防止する上で消泡材を添加してもかまわない。本発明の消泡剤としては、一般に知られている種々の消泡剤、例えば油脂系、脂肪酸系、脂肪酸エステル系、アルコール系、エーテル系、りん酸エステル系、アミン系、アミド系、金属石鹸系、硫酸エステル系、シリコン系等が使用できるが、中でも脂肪酸エステル系、エーテル系、金属石鹸系、シリコン系が好ましく、シリコン系が特に好ましい。これらは単独または、2種以上の組み合わせで使用しても良い。

【0042】本発明のインクジェット記録用フィルムにおいて、上記無機微粒子と組み合わせて用いられる親水 50

性バインダーとしては、ポリビニルアルコールおよびその誘導体、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ゼラチン、ヒドロキシルエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、プルラン、カゼイン、デキストラン等を用いることができるが、インクが含有する高沸点有機溶媒や水に対する膨潤性や溶解性が低い親水性バインダーを使用するのが印字直後の皮膜強度の点から好ましい。

【0043】本発明では特に皮膜形成性のため、ポリビニルアルコールまたはその誘導体が好ましく、中でも平均重合度が1000以上が好ましく、最も好ましくは平均重合度が2000以上のポリビニルアルコールまたはその誘導体である。また、ケン化度は70~100%が好ましく、特に80~100%が好ましい。

【0044】上記親水性バインダーは2種以上併用する こともできるが、この場合であってもポリビニルアルコ ールまたはその誘導体を少なくとも50質量%以上含有 してるのが好ましい。上記ポリビルアルコール誘導体と しては、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン 変性ポリビニルアルコールまたはノニオン変性ポリビニ ルアルコールが挙げられる。カチオン変性ポリビニルア ルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単 量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより 得られる。カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量 体としては、例えばトリメチル(2-アクリルアミドー 2, 2-ジメチルエチル) アンモニウムクロライド、ト リメチル(3-アクリルアミド-3,3-ジメチルプロ ピル) アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾー ル、N-ビニル-2-メチルイミダゾール、N-(3-30 ジメチルアミノプロピル)メタクリルアミド、ヒドロキ シルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメ チル (メタクリルアミドプロピル) アンモニウムクロラ イド、N-(1, 1-ジメチル-3-ジメチルアミノプ ロピル)アクリルアミド等が挙げられる。カチオン変性 ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比 率は、酢酸ビニルに対して0.1~10モル%、好まし くは0.2~5モル%である。カチオン変性ポリビニル アルコールの重合度は通常500~4000、好ましく は1000~4000が好ましい。酢酸ビニル基のケン 化度は通常60~100モル%、好ましくは70~99 モル%である。アニオン変性ポリビニルアルコールは、 例えば、特開平1-206088号公報に記載されてい るようなアニオン性基を有するポリビニルアルコール、 特開昭61-237681号および同63-30797 9号公報に記載されているようなビニルアルコールと水 溶性基を有するビニル化合物との共重合体、及び特開平 7-285265号公報に記載されているような水溶性 基を有する変性ポリビニルアルコールが挙げられる。ま た、ノニオン変性ポリビニルアルコールとしては、例え ば、特開平7-9758号公報に記載されているような

ポリアルキレンオキサイド基をビニルアルコールの一部 に付加したポリビニルアルコール誘導体、特開平8-2 5795号公報に記載された疎水性基を有するビニル化 合物とビニルアルコールとのブロック共重合体等が挙げ られる。本発明のインクジェット記録材料の空隙層の親 水性バインダーに対する無機微粒子の比率は質量比で3 倍以上であることが、高い空隙率と高い皮膜強度を得る 上で好ましい。

【ОО45】同様の観点から更に好ましい無機微粒子の 親水性バインダーに対する比率は6以上である。親水性 バインダーに対する無機微粒子の比率の上限は、皮膜の ひび割れ性能の点から概ね8以下であることが好まし い。本発明のインクジェット記録用フィルムの空隙層中 には前記親水性バインダーと架橋し得る硬膜剤を添加す るのが空隙層の造膜性の改良、皮膜の耐水性、および本 発明の目的である印字後の皮膜強度を改善する点で好ま しい。そのような硬膜剤としてはエポキシ基、エチレン イミノ基、活性ビニル基等を含有する有機硬膜剤、クロ ムみょうばん、硼(ほう)酸、あるいは硼砂等の無機硬 膜剤が挙げられる。親水性バインダーがポリビニルアル 20 共重合体として得られる。次に好ましく用いられる4級 コールである場合には特に、分子中に少なくとも2個の エポキシ基を有するエポキシ系硬膜剤、硼酸またはその 塩、硼砂が好ましい。硼酸としてはオルト硼酸だけでな

く、メタ硼酸や四硼酸等も使用出来る。前記硬膜剤の添 加量は上記親水性バインダー1g当たり通常1~200 mg、好ましくは2~100mgである。本発明のイン クジェット記録用フィルムの空隙層中には、画像の耐水 性、耐滲み性を改良する目的で、カチオン性ポリマーを 含有させることが好ましい。本発明に用いられるカチオ ン性ポリマーとしては、例えば1級~3級アミノ基及び 4級アンモニウム塩基を有するカチオン性ポリマーを用 いることが出来るが、経時での変色や耐光性の劣化が少 ないこと、染料の定着性が高いこと等から、4級アンモ ニウム塩基を有するカチオン性ポリマーが好ましい。

【0046】さらに必要に応じて、特開昭57-366 92号公報の塩基性ラテックスポリマー、特公平4-1 5744号、特開昭61-58788号、同62-17 4184号等各公報記載のポリアリルアミン、特開昭6 1-47290号公報記載のアルカリ金属弱酸塩等を併 用することができる。本発明に好ましく用いられるカチ オン性ポリマーは、以下のような4級アンモニウム塩基 を有するモノマーの単独重合体やその他のモノマーとの アンモニウム塩基を有するモノマーの具体例を挙げる

[0047]

【化2】

MA-1

MA-2

 $\mathbf{K} - \mathbf{A} \mathbf{M}$

MA-4

MA-5

MA-6

[0048]

【化3】

MA-7

MA-8

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 = \overset{\ \ \, }{\text{C}} & \text{CH}_3 \\ \text{COOC}_2\text{H}_4 = \overset{\ \ \, }{\text{N}^+} & \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 & \\ \text{CI} & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} \text{CH}_2 = & \text{CH}_3 \\ & \text{COOC}_2\text{H}_4 - & \text{N} - \text{CH}_2 \\ & \text{CH}_3 \\ & \text{CI} \end{array}$$

MA - 9

MA-10

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{CH_3} & & & \mathsf{CH_2} \\ \mathsf{CH_2} = \mathsf{C} & & \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{COOC_3H_6} - \mathsf{N} - \mathsf{CH_3} \\ & & & \mathsf{CH_3} \\ & & & \mathsf{CI} \end{array}$$

$$CH_3$$

$$CH_2 = C$$

$$CONHC_2H_4 - N - CH_3$$

$$CH_3$$

MA-11

 $\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CH_2} = \mathsf{C} \\ \mathsf{CO} - \mathsf{NC_2} \mathsf{H_4} - \overset{\mathsf{I}_{1}}{\mathsf{N}^{-}} \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{CI} \\ \mathsf{CH_2} \longrightarrow \\ \mathsf{CH_2} \longrightarrow \\ \end{array}$

【0049】次に上記モノマーと共重合しうるモノマー 【0050】 の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるもの *30* 【化4】 ではない。

MB-2

MB-1

CH₂=CH COOC₂H₅

CH₂=CH COOC₄H₉(n)

MB-3

CH₂= CH COOC₄H₉(t)

MB-4

MB-5

CH₂=CH COOCH3

MB-8

MB-9

MB-10

MB-11

MB-12

CH₂=CH C₂H₅

MB-13

MB-14

 $CH_2 = CH$ $CONHC_4H_9(n)$

[0051]

【化5】

MB-15CH₂=CH COOCH2CH2OCH2CH2OH

$$CH_3$$

$$CH_2 = C$$

$$COOC_2H_4OCH_3$$

22

MB-21

MB-22

【0052】以下に好ましく用いられる4級アンモニウ ム塩基を有するカチオン性ポリマーの具体例を挙げる 30 【0053】 が、本発明はこれらに限定されるものではない。数字は

モノマーのモル百分率を示す。

【化6】

$$CH_{2}$$
 CH_{3} CH_{3} CH_{2} $COOC_{2}H_{4}$ CH_{3} $COOC_{2}H_{5}$ CH_{3} CH_{3} CH_{2} CH_{3} $COOC_{2}H_{5}$ CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{4} CH_{5} CH_{5}

Mor-2

Mor - 3

Mor
$$-4$$
 CH_3
 CH_2
 CH_3
 $COOC_2H_4$
 CH_3
 CH_3

Mor -- 5

【化7】 [0054]

Mor-7

Mor-8

Mor - 9

$$(CH_2-CH_{)_{60}}$$
 $(CH_2-CH_{)_{20}}$ $(CH_2-CH_{)_{20}}$ $(CH_2-CH_{)_{20}}$ $(CH_2-CH_{)_{10}}$ $(CH_2-CH_{)_{10}}$ $(CH_2-CH_{)_{10}}$ $(COOC_2H_4OH_{)_{20}}$ $(CH_2-CH_{)_{20}}$ $(CH_2-CH_{)_{20}}$

Mor-10

$$CH_{2}$$
 CH_{2} CH_{2} CH_{3} CH_{2} CH_{4} CH_{2} CH_{3} CH_{4} CH_{5} $COOC_{2}H_{4}OH$ $COOC_{2}H_{4}OH$ CH_{2} CH_{3} CH_{2} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3} CH_{3}

【0055】

Mor- 12

$$-(CH_2-CH)_{65}$$
 $-(CH_2-CH_3)_{35}$ $-(CH_2-CH_3)_{35}$ $-(CH_3-COOC_4H_9(n))_{1+}$ $-(COOC_2H_4-N-CH_3)_{1+}$ $-(CH_3-COOC_4H_9(n))_{1+}$ 平均分子量与68,000

Mor - 13

$$(CH_2-CH)_{75}$$
 $(CH_2-CH)_{10}$ $(CH_2-CH)_{15}$ $(CH_2-CH)_{15}$ $(COOC_4H_9(n))$ $(CH_3)_{1+}$ $(CH_3)_{1+}$

Mor- 14

【0056】カチオン性ポリマーは水溶性でも乳化重合 によるラテックス粒子でもよいが、本発明では、水溶性 のカチオン性ポリマーを用いる方が好ましい。

【0057】水溶性カチオン性ポリマーの中でも、平均 分子量が5万以下であるカチオン性ポリマーが、無機微 粒子との凝集が少なく、光沢性が劣化しにくいため好ま しい。より好ましくは平均分子量が3万以下である。平 均分子量の下限は特に制約はないが、耐水性、耐湿性か らおおよそ2000以上である。ここでの平均分子量と は、数平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマ トグラフィーから求めたポリスチレン換算値をいう。上 記カチオンポリマーは記録層中に使用する親水性バイン ダーに対し質量比で0.5倍以上であることが十分な耐 50 ン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチ

水性、耐湿性を得ることができる点で好ましい。また、 空隙層の造膜性等のために、2倍以下が好ましい。使用 40 量の上限は特に限定されないが、インクの吸収性や、記 録用フィルムのカール等の点から3g/m²以下が好ま しい。

【0058】本発明のインクジェット記録用フィルムの 空隙層には、塗布後乾燥時の皮膜の脆弱性を改良するた めに、各種液滴やポリマーラテックスを含有させてもよ い。そのような液滴としては例えば流動パラフィン、ジ オクチルフタレート、トリクレジルホスフェート、シリ コンオイルのような、室温で水に対する溶解性が約0. 01質量%以下の疎水性高沸点有機溶媒、例えばスチレ

ルアクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ジビニルベンゼン、ヒドロキシエチルメタクリレート等のモノマーを1種以上を乳化重合、あるいは重合後乳化分散させて得られるようなポリマーラテックスを添加することができる。

【0059】このような液滴、ラテックス粒子は、好ましくは親水性バインダーに対し10~50質量%用いることができる。クラック防止や皮膜の脆弱性に対しては、分子量が300以下のポリオール類を含有させることも好ましい。このようなポリオール類としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,6一へキサンジオール、分子量が300以下のポリエチレングリコール等が挙げられる。

【0060】本発明のインクジェット記録用フィルムの インク受容層側の任意の層中には、必要に応じて各種の 添加剤を含有させることが出来る。例えば、特開昭57 - 7 4 1 9 3 号公報、同 5 7 - 8 7 9 8 8 号公報及び同 62-261476号公報に記載の紫外線吸収剤、特開 昭57-74192号、同57-87989号公報、同 20 60-72785号公報、同61-146591号公 報、特開平1-95091号公報及び同3-13376 号公報等に記載されている退色防止剤、アニオン、カチ オンまたはノニオンの各種界面活性剤、特開昭59-4 2993号公報、同59-52689号公報、同62-280069号公報、同61-242871号公報およ び特開平4-219266号公報等に記載されている蛍 光増白剤、硫酸、リン酸、酢酸、クエン酸、水酸化ナト リウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整 剤、ジエチレングリコール等の潤滑剤、防腐剤、増粘 剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有 させることもできる。

【0061】本発明のインクジェット記録用フィルムに おけるインク受容層側の塗布固形分の量は5~40g/ m^2 が好ましく、 $10\sim30$ g/ m^2 がより好ましい。本 発明のインクジェット記録用フィルムの乾燥膜厚は皮膜 の空隙率や要求される空隙量により決まるが、一般には 15μm以上、好ましくは20μm以上である。本発明 のインクジェット記録用フィルムのインク受容層の空隙 容量は記録材料1m2当たり10~40mlが好まし く、15~30mlになる範囲に調整されることがより 好ましい。但し、空隙容量は J. TAPP I 紙パルプ試 験方法No. 51-87紙及び板紙の液体吸収性試験方 法(ブリストー法)に記載された方法で記録材料のイン ク吸収性側を測定した時、吸収時間が2秒における液体 転移量(m1/m2)で表される。なお、この時使用す る液体は純水(イオン交換水)であるが、測定面積の判 別を容易にするために2%未満の水溶性染料を含有して いても良い。本発明の記録材料は、前記した空隙層を有 する記録層を2層以上有していても良く、この場合、2 層以上の空隙層の無機微粒子の親水性バインダーに対する比率はお互いに異なっていてもよい。また、上記空隙層以外に、空隙層を有さず、あるいは空隙層と共にインクに対して膨潤性の層を有していても良い。このような膨潤層は空隙層の下層(支持体に近い側)あるいは空隙層の上層(支持体から離れた側)に設けても良く、更には空隙層が2層以上有る場合には空隙層の間に設けられても良い。

【0062】かかる膨潤性層には通常親水性バインダー が用いられ、ここに用いられる親水性バインダーの例と しては、前記空隙層に用いられる親水性バインダーが挙 げられる。本発明のインクジェット記録用フィルムのイ ンク受容層を有する側とは反対側にはカール防止や印字 直後に重ね合わせた際のくっつきやインク転写防止性を 更に向上させるために種々の種類のバック層を設けるこ とが好ましい。バック層の構成は支持体の種類や厚み、 インク受容層の構成や厚みによっても変わるが一般には 親水性バインダーや疎水性バインダーが用いられる。バ ック層の厚みは通常は $0.1\sim10\mu$ mの範囲である。 また、バック層には他の記録材料とのくっつき防止、筆 記性改良、さらにはインクジェット記録装置内での搬送 性改良のために表面を粗面化できる。この目的で好まし く用いられるのは粒径が2~20μmの有機または無機 の微粒子である。従って、本発明の好ましい実施態様と しては、ポリエステル支持体上に、少なくとも親水性バ インダーと平均粒径100nm以下の無機微粒子、カチ オン性ポリマー及び消泡剤を含有する空隙層を少なくと も1層有するインクジェット記録用フィルムが挙げられ

30 【0063】次に本発明のインクジェット記録用フィルムを製造する方法について説明する。本発明のインクジェット記録用フィルムは、支持体上に少なくとも本発明に係る空隙層を塗布乾燥して得られる。空隙層を形成するための材料を適当な溶媒、例えば水、アルコール、あるいは各種有機溶媒を添加し、前記支持体上に塗布し乾燥して得られる。本発明の効果を得るためには、塗布液調製時の粘度が重要で、好ましくは100cp以下、より好ましくは50cpで調製することによって、十分な効果を得ることができる。

60 【0064】本発明のインクジェット記録用フィルムを塗布する際の塗布液の温度は通常 $25\sim60$ ℃であり、 $30\sim50$ ℃が好ましい。支持体上に塗布後にいったん冷却して塗布液の粘度を増大させるか、ゲル化させてから、温風乾燥させるのが好ましい。塗布後の膜面温度は20℃以下、好ましくは $5\sim15$ ℃になるようにするのが好ましい。冷却後の乾燥は通常 $20\sim60$ ℃の温風を吹き付けて乾燥するのが、均一な膜面を得るのに好ましい。塗布時の湿潤膜厚は目的とする乾燥膜厚によって異なるが、概ね $50\sim300\mu$ m、好ましくは $70\sim25$ 00 μ m塗布速度は、乾燥能力に大きく依存するが、概ね

20~200m/分であり、乾燥時間は概ね2~10分である。上記空隙層を支持体上に塗布する方法は公知の方法から適宜選択して行うことが出来る。塗布方式としては、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法あるいは米国特許第2,681,294号公報記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0065】インクジェット記録方法において、記録方法としては、従来公知の各種の方式を用いることができ、その詳細はたとえば、インクジェット記録技術の動向(中村孝一編、平成7年3月31日、日本科学情報株式会社発行)に記載されている。

[0066]

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。なお、実施例中で行った評価方法について以下に詳細に述べる。

【0067】(ガラス転移温度)フィルム10mgを、示差走査型熱量計(セイコー電子社製,DSC120)にセットし、毎分 $100cm^3$ の窒素気流中、毎分20℃の昇温速度で昇温し、ガラス転移点(Tg)を検出した。Tgはベースラインが偏奇し始める温度と、新たにベースラインに戻る温度との平均値とした。

【0068】(立ち上がりカール) 4ツ切サイズにカットされた記録済みフィルムを23℃55%RHに調湿し、記録面を上にして平らな面に広げたときのカールにより立ち上がる四隅の高さの平均をmm単位で表す。立ち上がらない場合、記録面を下にして同様に測定を行い、得られた値の符号を一(マイナス)とする。記録面を下にしても立ち上がらない場合、立ち上がりカール量は0とする。

【0069】(反り量) 4ツ切サイズにカットされた記録済みフィルムを23℃55%RHに調湿し、フィルムの上辺を持ち、垂直につり下げたとき、下辺の水平方向の移動量により求められる。記録面方向に移動する場合を正、記録面と逆方向に移動する場合を負として、反り量を移動量のcm単位で表す。平面性が良く、まっすぐに垂れ下がる場合、反り量は0とする。

【0070】(シャーカステン適性)記録済み試料を縦置き型のシャーカステンに差し込んだとき、シャーカステン上でのフィルムの密着性を指す。

【0071】 [実施例1]

(二軸延伸フィルムの作製) テレフタル酸ジメチル10

《下引塗布液 a-1》

n-ブチルアクリレート(10質量%)

tーブチルアクリレート(35質量%)

スチレン(27質量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (28質量%)

の共重合体ラテックス液(固形分30%)

70g 0.1g

32

0質量部、エチレングリコール65質量部にエステル交換触媒として酢酸マグネシウム水和物0.05質量部を添加し、常法に従ってエステル交換を行った。得られた生成物に、三酸化アンチモン0.05質量部、リン酸トリメチルエステル0.03質量部を添加した。次いで、徐々に昇温、減圧にし、280 $^{\circ}$ 、67 Paで重合を行い、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂を得た。

【0072】 PET樹脂をペレット化したものを150 ℃で8時間真空乾燥した後、湿気を遮断したまま140 ℃で青色染料のマクロレックスブルーRR (バイエル社 製)を延伸後の青色濃度が0.17になるように添加し た。回転混合機でまぶし、押出機で溶融混合着色させな がら285℃でTダイから層状に溶融押しだし、30℃ の冷却ドラム上で静電印加しながら密着させ、冷却固化 させ、未延伸フィルムを得た。この未延伸シートをロー ル式縦延伸機を用いて、80℃で縦方向に3.3倍延伸 した。得られた一軸延伸フィルムをテンター式横延伸機 を用いて、第一延伸ゾーン90℃で総横延伸倍率の50 %延伸し、さらに第二延伸ゾーン100℃で総横延伸倍 率3.3倍になるように延伸した。次いで、70℃で2 秒間、前熱処理し、さらに第一固定ゾーン150℃で5 秒間熱固定し、第二固定ゾーン220℃で15秒間熱固 定した。室温まで60秒かけて冷却し、厚さ 175μ m の二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルム のガラス転移点Tgは81℃であった。

【0073】(熱処理済みフィルムの作製)ここで得られた二軸延伸フィルムから幅1500mm、長さ2000mのフィルムをサンプリングし、直径210mmの巻芯(材質:フェノール樹脂)に巻取った。この状態で、ロール全体を70℃まで24時間かけて昇温し、80時間保持後、24時間かけて室温まで降温する加熱処理をして、厚みが175 μ mの熱処理済みフィルムを得た。【0074】(下引き済みフィルムの作製)上記熱処理済みフィルムの両面に8 W/m^2 ・分のコロナ放電処理を施し、両面に塗布液 a-1を乾燥膜厚0.2 μ mになるように塗設、乾燥させて下引層A-1を設けた。さらに下引層A-1の両面に8 W/m^2 ・分のコロナ放電を施し、塗布液 a-2を乾燥膜厚0.03 μ mになる様に塗設、乾燥させて下引層A-2を設けた。続いて支持体を140℃で2分間熱処理し、下引き済みフィルムを得

[0075]

化合物(A)

[0077]

10 【化9】

化合物(A)

水で1リットルに仕上げる。

$$H_{19}C_9 - C_9H_{19}$$
 $O - CH_2CH_2O + SO_3Ne$

化合物(B)

化合物(C)

CH₃SO₃(CH₂)₃OSO₂CH₃

【0078】平均1次粒径が12nmの気相法により合 成された微粒子シリカ180gを純水1000ml中に 添加し、高速ホモジナイザーで分散し青白い透明な分散 液を得た。次にこのシリカ水分散液中に、カチオン性ポ リマーとして例示カチオン性ポリマーMor-1の25 %水溶液を100m1添加し、消泡剤DF-1(ポリプ ロピレンオキシーポリエチレンオキシージコハク酸エス 高速ホモジナイザーで分散して、青白い透明な分散液を 得た。次に平均重合度300でケン化度98%の10%*

*ポリビニルアルコール水溶液 1 m l を添加し、更に平均 重合度が3500でケン化度95%の5%ポリビニルア ルコール水溶液(酢酸エチルを4質量%含有)600m 1を徐々に添加し、ついで粘度向上剤として4%硼砂水 溶液100mlを添加し、さらに20mlのエタノール を添加した。この中に下記分散物1を30m1添加し、 空隙を有する層を形成するインク受容層液を調製した。 テル)を塗布液に対して、0.01%添加し、30分間 40 【0079】(分散物1)下記組成の溶液1と溶液2を

調製し、混合して超音波分散機で分散した。

| 浴液 1 | |
|----------------------|---------|
| ジー i ーデシルフタレート | 3. 0 g |
| 酢酸エチル | 5 m l |
| 溶液 2 | |
| ゼラチン | 1. 0 g |
| 界面活性剤(丸善製薬(株)QC-100) | 2.8g |
| \$₫7k | 2 2 m 1 |

上記のようにして得られたインク受容層液を、熱処理し 50 た際の巻外面に湿潤膜厚が 2 4 0 μ m となるように塗布

1、塗布皮膜温度を15℃以下に冷却したあと、40℃ の温風で150秒間乾燥し、試料1を作製した。

【0080】 [実施例2] 熱処理をインク受容層の塗設 後にインク受容層を巻外になるようにして行った以外、 実施例1と同様にして下引層、インク受容層を塗設し て、試料2を作製した。

【0081】 [比較例1] 二軸延伸フィルムの熱処理を 行わずに実施例1と同様にして下引層、インク受容層を フィルムの巻外面に塗設して、試料3を作製した。

理した際の巻内面にした以外、実施例1と同様にして下 引層、インク受容層を塗設して、試料4を作製した。

【0083】 [比較例3] 熱処理をインク受容層の塗設*

*後にインク受容層を巻内になるようにして行った以外、 実施例1と同様にして下引き層、インク受容層を塗設し て、試料5を作製した。

36

【0084】 [比較例4] 二軸延伸フィルムの熱処理を 行わずに実施例1と同様にして下引層、インク受容層を フィルムの巻内面に塗設して、試料6を作製した。

【0085】上記のようにして作製された試料1~6を 4 ツ切サイズに断裁し、ピエゾ方式のインクジェットプ リンターを用いて、医療診断画像データを印字して記録 【0082】 [比較例2] インク受容層の塗設面を熱処 10 済みフィルムとした。これら記録済みフィルムの評価を 表1にまとめる。

[0086]

【表1】

| 実施例 比較例 | 試料 | 熱処理 | インク 受容層 塗設面 | 立ち上が りカール (mm) | 反り量 (can) | シャーカ ステン 適性 |
|------------|------|-----------|-------------------|----------------------|--------------|-------------------|
| 実施例1 | 試料1 | インク受容層塗設前 | 卷外 | -1 | -2 | 良 |
| 実施例 2 | 試料2 | インク受容層塗設後 | 卷外 | 0 | -0.5 | 良 |
| 比較例 1 | 試料3 | なし | 卷外 | 8 | +3 | 悪 |
| 比較例 2 | 試料4 | インク受容層塗設前 | 巻内 | 14 | +6 | 悪 |
| 比較例3 | 試料 5 | インク受容層塗設後 | 巻内 | 10 | +4 | 悪 |
| 比較例 4 | 試料 6 | なし | 卷内 | 25 | +9 | 悪 |

[0087]

【発明の効果】インク受容層を有するインクジェット記 録用フィルムもしくは支持体に熱処理を施すことでカー ルを軽減し、医用に用いられた場合の課題であるハンド

リング性、つまりシャーカステン上での平面性を付与し たインクジェット記録用フィルム及びそれを用いた医用 画像形成方法を提供できた。